

不同改性方法对沸石吸附对硝基苯酚能力的影响

单程楠^{1,2}, 唐 见¹, 赵海涛¹, 王小治¹, 盛海君¹, 封 克¹

(1.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏省扬州农业环境安全技术服务中心, 江苏 扬州 225127; 2.辽宁省辽阳市环境监测站, 辽宁 辽阳 111000)

摘 要:利用酸改性、热活化、有机改性及联合改性等方法对沸石进行改性,制备了不同种类的改性沸石。通过紫外分光光度法对这些改性沸石吸附对硝基苯酚的能力进行检测,并用扫描电镜及 X 射线衍射对改性沸石的结构进行表征,着重比较改性过程中酸改性和灼烧改性实施顺序不同对沸石吸附能力的影响。结果表明,与 500 ℃灼烧相比,900 ℃灼烧对沸石吸附能力的提高更为明显,但对沸石的结构有所破坏。酸改性可以去除沸石所携带的大量杂质,使孔道的连通性更好,从而使酸改性沸石对对硝基苯酚的吸附能力比灼烧改性沸石高。未经酸洗涤的沸石中所含杂质可能会在灼烧过程中对沸石的结构产生影响,先采用酸改性再结合热活化的方式对沸石进行改性比较合适。酸改性+热活化(500 ℃)后再与有机改性结合,可以使改性沸石对对硝基苯酚吸附量大大增加。不同改性沸石的吸附能力依次为:有机改性沸石>酸热联合改性沸石>酸改性沸石>灼烧(500 ℃)改性沸石>天然沸石。

关键词:沸石;改性;对硝基苯酚;吸附

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)11-2214-07

Effects of Different Modification Methods on Adsorption Capacity of Zeolite to P-Nitrophenol

SHAN Cheng-nan^{1,2}, TANG Jian¹, ZHAO Hai-tao¹, WANG Xiao-zhi¹, SHENG Hai-jun¹, FENG Ke¹

(1.College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University; Technical Service Center for Agro-environmental Safety of Jiangsu Province, Yangzhou 225127, China; 2.Liaoyang Environmental Monitoring Station of Liaoning Province, Liaoyang 111000, China)

Abstract: Different kinds of modified zeolite were prepared by several methods, such as acid modification, heat modification, acid & heat joint method, and organic modification. Organic zeolite was made by loading Cetyltrimethyl Ammonium Bromide(CTMAB) after acid & heat joint pre-activation. Structures of the different modified zeolite were characterized by SEM and XRD, and the adsorption capacities of modified zeolite were tested. Effects of different order applying acid and heat modification on the modified process on adsorption capacity were studied. The results indicated that, compared with 500 ℃ calcination, 900 ℃ calcination process got higher adsorption capacity of zeolite, but destroyed the structure of zeolite. Acid modification method had significant effects on removing impurities carried by zeolite, which developed connectivity within pores and improved the adsorption capacity of P-Nitrophenol significantly. It was proved that acid modification zeolite had better adsorption capacity than calcined zeolite. It was shown that the impurities contained in zeolite without acid washing might change the zeolite structure during the calcination process. Accordingly it was more appropriate by using acid modification process first, combined with heat modification to activate zeolite. It was also proved that modified zeolite by utilizing organics modification process after acid & heat(500 ℃) joint pre-activation could largely improve the adsorption capacity of P-Nitrophenol. The adsorption capacity of modified zeolites could be ranked in order of most to least effective as follows: organic zeolite>acid & heat joint modified zeolite>acid modified zeolite> 500 ℃ calcined zeolite>natural zeolite.

Keywords: zeolite; modification; P-Nitrophenol; adsorption

沸石是一类具有开旷格架的铝硅酸盐矿物,在我

国分布广泛。其晶体内部存在许多孔径均匀的孔道和
内表面积很大的空穴,具有独特的吸附、筛分、阳离子
交换和催化性能^[1],常被广泛用作吸附剂。天然沸石对
水中带有极性的物质有较好的吸收效果,但对于多数
在水中呈中性的有机污染物吸附效果不理想,所以在
将沸石应用于污水处理时,通常对沸石进行改性以
提高其对污水中有机污染物的吸附能力。常用的沸

收稿日期:2010-05-07

基金项目:江苏省博士后基金(0802021B);江苏省高校自然科学重大
基础研究项目(06KJA15011);江苏省环境材料与工程
重点实验室项目

作者简介:单程楠(1983—),女,辽宁辽阳人,硕士研究生,从事环境修
复材料研究。E-mail:scn928@163.com

通讯作者:封 克 E-mail:fengke@yzu.edu.cn

石改性方法主要有活化(包括酸活化和热活化)、表面改性(如钠改性)以及结构改性(包括骨架元素改性及非骨架元素的改性)^[2],但不同改性条件或改性方法的综合使用对改性效果具有何种影响研究不多。本实验对比了几种常见的改性方法,如酸活化、热活化、有机改性,以及不同改性方法实施顺序不同对改性沸石吸附水体中对硝基苯酚能力的影响,并通过电镜及X射线衍射对改性沸石进行表征,探讨了不同改性方法影响改性沸石吸附对硝基苯酚能力的原因。

1 材料与方法

1.1 实验材料准备

将市售天然沸石过筛,取粒径为40~60目的颗粒,测得其阳离子交换量(CEC)为120 cmol·kg⁻¹。

1.2 沸石的改性

通过8种不同的方法对沸石进行改性,以天然沸石作对照,实验共包括9个处理:(1)天然沸石。市售的天然沸石不经任何处理。(2)500℃灼烧改性。马弗炉升温至500℃,将沸石放入瓷坩埚中送入马弗炉灼烧2 h后取出,放入干燥器中冷却。(3)HCl改性。将10.0 g沸石加入100 mL浓度为1 mol·L⁻¹盐酸溶液中搅拌8 h,清洗4~5次后,90℃烘干,105℃活化2 h。(4)HCl改性+500℃灼烧。将10.0 g沸石加入100 mL浓度为1 mol·L⁻¹盐酸溶液中搅拌8 h,清洗4~5次后,90℃烘干,105℃活化2 h。马弗炉升温至500℃,再把经HCl改性后的沸石放入瓷坩埚中送入马弗炉灼烧2 h后取出,放入干燥器中冷却。(5)500℃灼烧+HCl改性。马弗炉升温至500℃,再将沸石放入瓷坩埚中送入马弗炉灼烧2 h后取出,放入干燥器中冷却。将冷却后的沸石10.0 g加入100 mL浓度为1 mol·L⁻¹盐酸溶液中搅拌8 h,清洗4~5次后,90℃烘干,105℃活化2 h。(6)HCl改性+500℃灼烧+十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)改性。将质量浓度为1.1%的CTMAB溶液与用“(4)”的方法改性后沸石以水土比10:1混合,60℃水浴下搅拌2 h,静置冷却至室温后过滤,蒸馏水洗涤4~5次,90℃下烘干,再于105℃下活化2 h,即得到改性的有机沸石。(7)500℃灼烧+HCl改性+CTMAB改性。将质量浓度为1.1%的CTMAB溶液与用“(5)”的方法改性后沸石以水土比10:1混合,60℃水浴下搅拌2 h,静置冷却至室温后过滤,蒸馏水洗涤4~5次,90℃下烘干,再于105℃下活化2 h,即得到改性的有机沸石。(8)900℃灼烧改

性。马弗炉升温至900℃,将沸石放入瓷坩埚中送入马弗炉灼烧2 h后取出,放入干燥器中冷却。(9)HCl+900℃灼烧改性。将10.0 g沸石加入100 mL浓度为1 mol·L⁻¹盐酸溶液中搅拌8 h,清洗4~5次后,90℃烘干,105℃活化2 h,马弗炉升温至900℃,再把经HCl改性后的沸石放入瓷坩埚中送入马弗炉灼烧2 h后取出,放入干燥器中冷却。

1.3 不同改性沸石吸附对硝基苯酚能力的测定

分别称取0.5 g不同条件改性的沸石,加入10 mg·L⁻¹对硝基苯酚溶液20 mL,振荡50 min后过滤。吸取过滤液5 mL于50 mL容量瓶中,用稀盐酸调成无色,定容。采用紫外分光光度法测定水溶液中对硝基苯酚溶液的浓度^[3],计算改性沸石对对硝基苯酚的去除率。实验中每个处理重复3次,另设置空白对照。

1.4 不同改性沸石的表征

电镜表征:扫描电镜(SEM)分析采用型号为S4800型扫描电镜仪,15.0 kV下,对沸石表面形态进行表征,比较改性前后沸石表面形态变化情况,探讨不同改性条件对沸石吸附有机污染物的影响。

X射线衍射测定:X-射线衍射(XRD)分析采用日本理学D-8型粉末X射线衍射仪,Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围2°~50°,扫描速度3°(2θ)·min⁻¹,比较改性对沸石结构的影响。

2 结果与分析

2.1 不同改性方法对改性沸石吸附溶液中对硝基苯酚能力的影响

由图1可知,经过CTMAB处理的有机改性沸石(处理6、处理7)对水体中有机污染物质的吸附量明显高于其他改性沸石。灼烧改性(处理2)和酸改性(处理3)均可以提高沸石的吸附能力但效果没有有机改性沸石显著。

与天然沸石(处理1)相比,酸热联合改性(处理4、处理5)与单纯酸改性沸石吸附能力没有较大差异,3、4、5号处理对对硝基苯酚的吸附量分别为0.063 4、0.063 9、0.073 1 mg·g⁻¹。相对而言,灼烧+酸处理改性的沸石(处理5)对对硝基苯酚的吸附效果比前几种处理略好。处理8和处理9显示,900℃高温灼烧的改性沸石吸附对硝基苯酚的能力大于500℃灼烧的改性沸石,但经如此高温灼烧后,沸石结构已经遭到了破坏^[4],这在本实验的电镜表征特征中也可以明显看出(图2中8、9处理),故不应采用900℃高温灼烧方法改性沸石。

2.2 灼烧改性对沸石的影响

通过扫描电镜对分别在 500 °C 和 900 °C 下灼烧的沸石(图 2)进行分析,发现天然沸石及 500 °C 灼烧改性沸石剖面结构清晰,说明 500 °C 灼烧不会破坏沸石的基本结构。而经 900 °C 高温焙烧后的沸石剖面消失且有裂痕出现,尤其是预先经酸处理再进行 900 °C 灼烧的沸石(处理 9),可以明显观察到沸石结构塌陷,表面层次模糊不清,说明沸石结构在 900 °C 高温

灼烧条件下已被破坏。

通过对不同温度下灼烧的沸石进行 X 射线衍射分析(图 3)发现,经过 500 °C 灼烧的沸石保留了沸石的特征峰,杂质峰减少, 2θ 角在 22.38° 处的峰变宽,说明灼烧有利于结晶。但当灼烧温度升高到 900 °C 时,观察 XRD 图谱发现,以未经任何处理的天然沸石的峰强为基准样,沸石的特征衍射峰大量减少,说明沸石的晶体结构已被破坏。观察 SiO_2 的特征峰(约

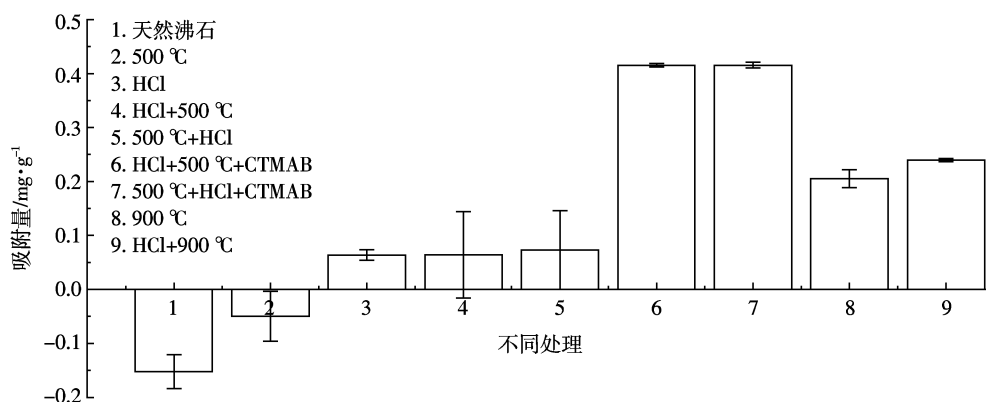


图 1 改性对沸石吸附对硝基苯酚能力的影响

Figure 1 Effects of different modification methods on zeolite adsorption capacity of P-Nitrophenol

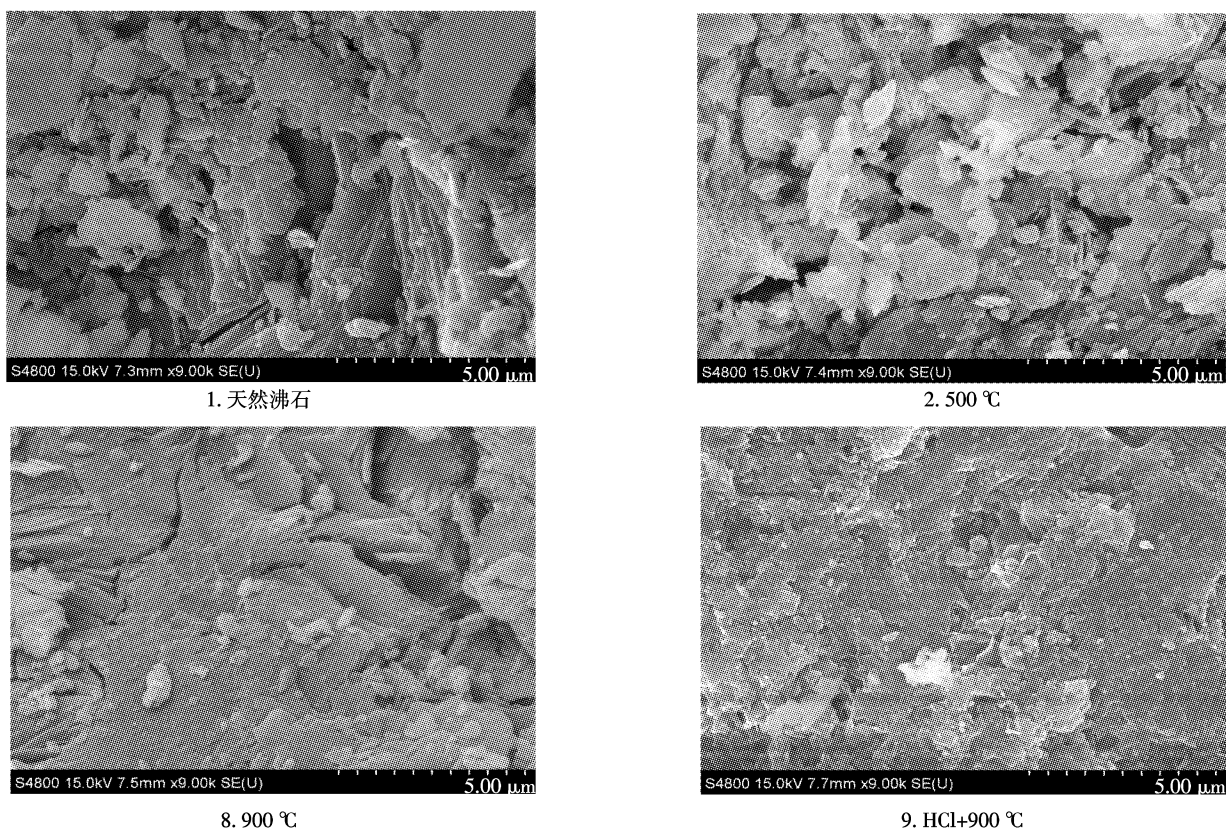


图 2 天然沸石及不同温度灼烧改性沸石样品 SEM 图

Figure 2 SEM patterns of natural zeolite and samples of zeolites modified with different calcination temperature

20.84°和 26.64°)^[5] 进一步证实, 900 °C 下 SiO₂ 的一处特征峰(约 20.84°)发生偏移, 这说明高温致使 SiO₂ 晶胞结构发生改变, 致使晶胞体积增大, 衍射峰向小角度偏移, 另一特征峰(26.64°)消失, 进一步证明 900 °C 高温灼烧破坏了沸石结构。

2.3 酸改性对沸石结构的影响

由图 4 可见, 与天然沸石相比, 经过酸改性的沸石表面杂质明显变少、结构清晰可辨。

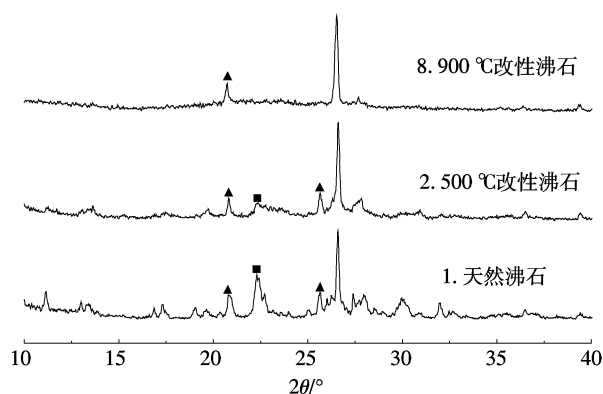
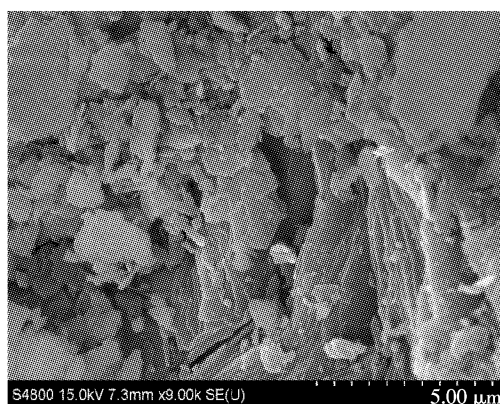
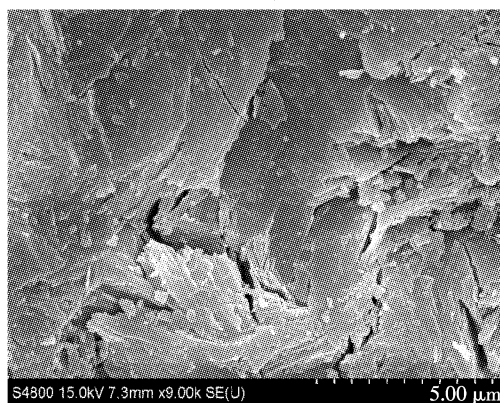


图 3 不同温度灼烧改性沸石 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of zeolite modified with different calcination temperature



(a)天然沸石



(b)酸改性沸石

图 4 天然沸石及酸改性沸石 SEM 图

Figure 4 SEM patterns of natural zeolite and acid modified zeolite

对比盐酸改性前后沸石 XRD 图谱(图 5)可以发现, 酸改性后沸石杂质峰变少, 而特征峰基本未发生改变, 说明利用浓度为 1 mol·L⁻¹ 盐酸处理沸石, 既可以保持沸石的基本结构不被破坏又可以去除大量杂质。继续观察可发现, 当 2θ 角在 23.64°左右出现了一个新的特征峰, 这可能是由于酸改性使沸石骨架脱铝, 并在原位置上引入了新的元素所致, 但这种结构并不稳定, 继续进行 500 °C 灼烧后可发现, 该峰基本消失(见图 7 中 4 号处理), 此时沸石基本结构仍保持不变。

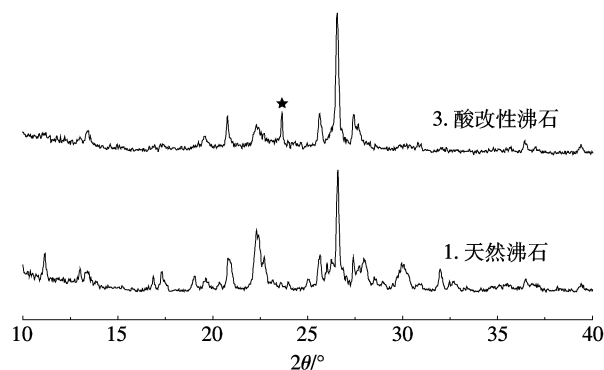


图 5 天然沸石及酸改性沸石样品 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of natural zeolite and acid modified zeolite

2.4 联合改性与有机改性对沸石结构的影响

对采用酸热联合改性方法得到的沸石(图 6 中 4、5 号处理)进行电镜分析发现, 改性过程实施顺序的不同并未导致沸石表面出现较大差异, 即在改性过程中无论先进行酸改性还是 500 °C 灼烧改性, 均未对沸石造成较大影响。图 6 显示, 联合改性与有机改性相结合(处理 6、处理 7)并未使沸石表面形态出现较大差异, 说明有机改性不会破坏沸石结构。

图 7 为不同改性条件下沸石的 XRD 图谱。从结构上分析, 4、5、6、7 号处理的沸石出峰位置相近, 在 2θ 角为 22.30°时均有峰出现, 这种衍射峰与丝光沸石^[6]所具有的晶相特征峰相对应。其中 5 号处理在角度为 22.30°左右时峰强变弱, 说明此改性条件降低了这种晶型在沸石中的含量。与 4 号处理的先盐酸后灼烧顺序不同, 该处理可能是由于灼烧前沸石中的大量杂质未经过酸洗而被有效清理, 促使这种晶型在灼烧过程中有所减少。为避免灼烧时杂质对沸石结构的影响, 采用先酸洗再灼烧的顺序比较合理。图中 6、7 号处理是在 4、5 号处理改性的条件下继续对沸石进行有机改性, 出峰情况与 4、5 号处理较为接近, 说明有机改性过程对沸石的结构影响不大。

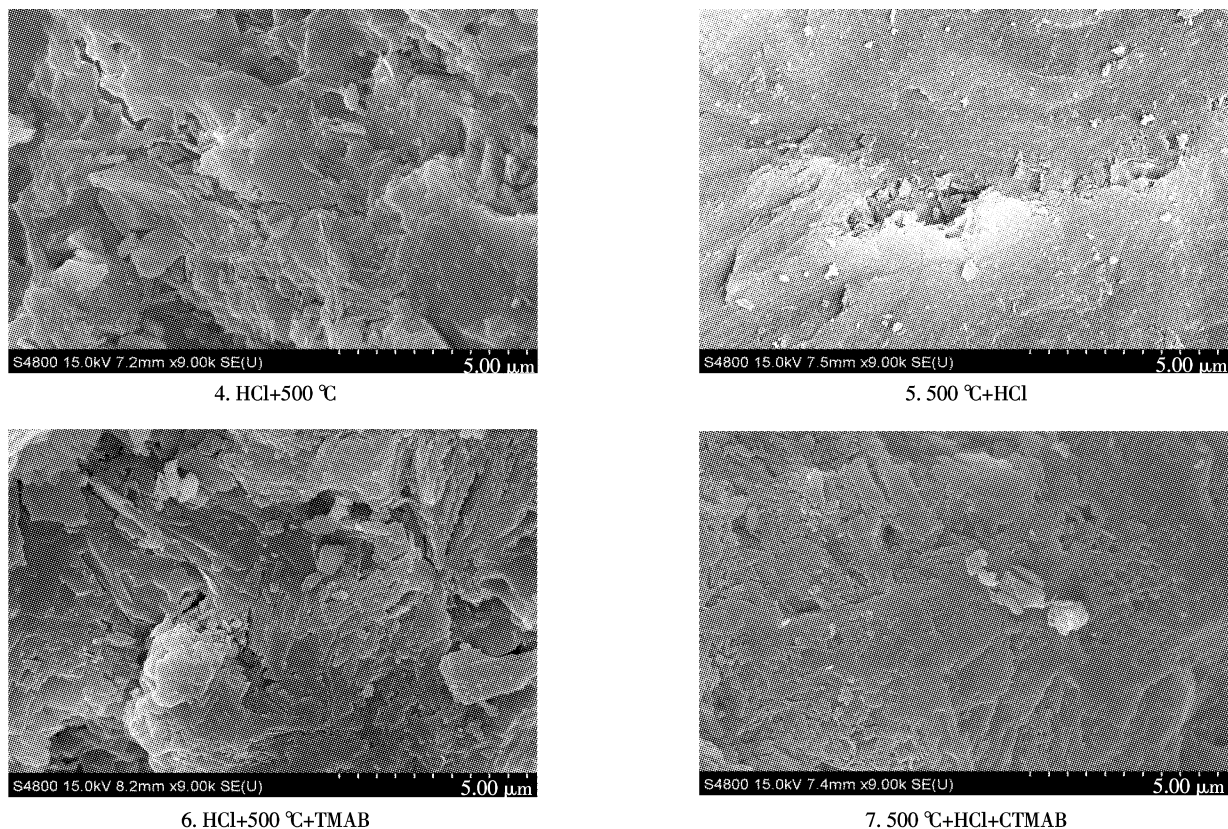
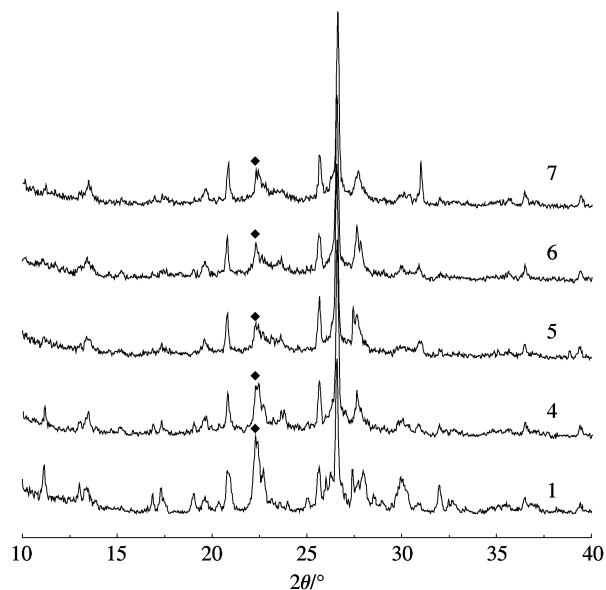


图 6 酸热联合改性与有机改性沸石的 SEM 图

Figure 6 SEM patterns of acid & heat joint modified zeolite and organic zeolite



(1. 天然沸石; 4. HCl+500 °C; 5. 500 °C+HCl; 6. HCl+500 °C+CTMAB; 7. 500 °C+HCl+CTMAB)

图 7 酸热联合改性与有机改性沸石的 XRD 图谱

Figure 7 XRD patterns of acid & heat joint modified zeolite and organic zeolite

3 讨论

实验对比了经不同方法改性后的沸石吸附溶液中对硝基苯酚能力的情况。图 1 中天然沸石对对硝基苯酚的去除率出现负值, 可以从以下两方面进行解释: 一方面由于沸石的硅铝结构本身带负电荷, 表面硅氧结构又具有极强的亲水性, 结构外部阴离子易水解, 导致其对有机物的吸附性能极差, 故难以去除水中非极性有机化合物(如对硝基苯酚)^[4]; 另一方面未经洗涤的天然沸石, 自身携带有较多杂质, 与对硝基苯酚溶液混合振荡之后杂质进入溶液, 影响了溶液的透光度, 故而使测定值出现负值。

灼烧改性可以提高沸石的吸附能力。灼烧改性又被称为热活化, 一定温度的处理可以将填充在沸石结构内部的“沸石水”脱去, 不破坏沸石的结构^[7], 从而释放出更大的空间来提高沸石的吸附性能。由图 3 中改性沸石样品 XRD 图谱的出峰情况可以看出, 灼烧也可以使沸石所含杂质减少, 吸附有机物的能力提高(图 1 中 500 °C 灼烧)。实验发现改性沸石的吸附能力随着灼烧温度的升高而提高, 但当温度升高到 900 °C

时改性沸石 XRD 衍射特征峰消失,沸石结构被破坏。从实际应用角度看,灼烧温度过低往往起不到活化作用,而温度过高通常会造成沸石结构的破坏^[8],所以采用 500 ℃灼烧改性并结合表面活性剂进行改性的方法较好。因为在一般情况下,500~550 ℃灼烧时既可提高其机械强度又可加大孔容,增加比表面积,还可增加阳离子的运动活性,使改性进行更充分^[9]。

从图 1 可以看出,酸改性沸石吸附对硝基苯酚的能力优于天然沸石和灼烧改性沸石。这是由于利用盐酸等无机酸对沸石进行处理,不但可以除掉残留在沸石内部通道和孔洞中的有机物和其他杂质(如图 4),而且可以使孔洞和通道的连通性更好^[2]。由于酸改性使沸石孔道中原有的半径较大的阳离子,如 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等被半径小的 H^+ 所置换,使得沸石孔道的有效空间拓宽^[9],因此提高了沸石的吸附容量,使酸改性沸石的吸附能力增强。此外,天然沸石矿物中常伴生有一些脉石矿物,如蒙脱石、长石、石英和火山玻璃等,导致天然沸石的 XRD 图谱(图 5)出现很多杂质峰^[10],经过酸洗涤改性后,可以有效地去除这些杂质,改性沸石样品特征峰保持不变。夏丽华等^[11]研究也证实,酸改性对沸石的粒径基本上没有影响,改性前的平均粒径为 14.08 μm ,改性后的平均粒径为 14.70 μm 。因此,利用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸改性沸石,不但可以去除沸石中的杂质、提升其吸附容量,而且不破坏沸石基本结构。通常无机酸改性沸石需要在一定酸浓度范围之内进行,酸浓度过高会造成中和过程的不经济、不方便,而浓度过低则对存在于沸石中的杂质去除效果不好^[12]。

在沸石改性过程中,高温焙烧与无机酸改性这两种方法往往配合使用。结合图 1 的结果分析,与单纯的酸改性和灼烧改性相比,酸热联合改性可在一定程度上提高沸石对有机污染物(对硝基苯酚)的吸附量,但较大的标准差表明,这种能力的提高并不稳定。对采用联合改性方法得到的沸石($\text{HCl}+500\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧; $500\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧+ HCl)(图 6 中 4、5 号处理)进行电镜分析发现,改性过程实施顺序的不同并未导致沸石表面出现较大差异,但从 XRD 图谱(图 7)分析可知,预先经过酸洗的沸石可以在灼烧过程中有效地避免杂质对沸石结构产生的影响。

在有机改性过程中,酸热改性常常作为预处理与有机改性相结合,共同来提高沸石的性能^[10]。由图 1 可知,在酸热改性处理基础上,用 CTMAB 有机溶剂改性的沸石,对硝基苯酚的去除率最高。按照 Bowman

和 Haggerty 的解释^[14-15],沸石经 CTMAB 改性后,由于表面活性剂结构中疏水长碳链间的相互作用,在沸石表面形成了类似胶束的一层覆盖物,使非极性有机化合物(如对硝基苯酚)通过分配作用进入到沸石表面的有机相中而得以去除。

4 结 论

通过多种方法对沸石进行改性,对比研究改性后沸石处理含对硝基苯酚废水的效果,结果表明,有机改性沸石去除对硝基苯酚的效果最好,不同改性沸石的吸附能力依次为:有机改性沸石>酸热联合改性沸石>酸改性沸石>灼烧($500\text{ }^\circ\text{C}$)改性沸石>天然沸石。

考虑到在酸热联合改性过程中,未经酸洗涤的沸石中所含杂质可能会在灼烧过程中对沸石的结构产生影响,建议采用先酸改性再进行灼烧的方式对沸石进行改性比较合适。

由于表面活性剂具有“亲油性”,所以利用此工艺改性的有机沸石除了对对硝基苯酚具有良好的去除能力之外,也适用于处理其他化学性质相似的有机废水。下一步可通过改变实验条件,例如温度、时间、溶液 pH 等,进一步完善沸石的改性工艺条件,使其在废水处理中发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 古阶祥. 沸石[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1980.
GU Jie-xiang. Zeolite[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1980.
- [2] 赵春辉, 于衍真, 冯 岩. 沸石的改性及再生及其在水处理中的应用[J]. 江苏化工, 2008, 36(4): 30-33.
ZHAO Chun-hui, YU Yan-zhen, FENG Yan. Modification and regeneration of zeolites and their application in water treatment[J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2008, 36(4): 30-33.
- [3] 张红梅, 彭先佳, 栾兆坤, 等. PDMDAAC-膨润土对对硝基苯酚吸附特性的研究[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 205-208.
ZHANG Hong-mei, PENG Xian-jia, LUAN Zhao-kun, et al. Sorption properties of p-Nitrophenol to PDMDAAC-Bentonite from water[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(2): 205-208.
- [4] 蔡玉曼, 姬 辰. 天然沸石改性应用研究进展[J]. 地质学刊, 2008, 32(3): 244-248.
CAI Yu-man, JI Chen. Progress on research and application of modified natural zeolite[J]. *Journal of Geology*, 2008, 32(3): 244-248.
- [5] 袁俊生, 刘 彬, 郑素荣. 斜发沸石 K^+-NH_4^+ 离子交换热力学特性的研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(3): 5-8.
YUAN Jun-sheng, LIU Bin, ZHENG Su-rong. Study on thermodynamics of K^+-NH_4^+ ion exchange on clinoptilolite[J]. *Sea-Lake Salt & Chemical Industry*, 2005, 34(3): 5-8.
- [6] 蔡蕙兰, 樊培仁, 郑小明. 缙云沸石的开发应用[M]. 北京:地质出版

- 社, 1992:10.
- CAI Hui-lan, FAN Pei-ren, ZHENG Xiao-ming. Development and application of Jiyun zeolite [M]. Beijing: The Geological Publishing House, 1992:10.
- [7] 王云波, 谭万春. 沸石的结构特征及在给水处理领域中的应用[J]. 净水技术, 2007, 26(2):21-24.
- WANG Yun-bo, TAN Wan-chun. Study on the structure character of zeolite and its application in water treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2007, 26(2):21-24.
- [8] 李德生, 张金萍. 天然沸石的活化与再生技术研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(6):47-49.
- LI De-sheng, ZHANG Jin-ping. Study on activation and regeneration of natural zeolite[J]. *China Water & Waste Water*, 2005, 21(6):47-49.
- [9] 孙 杨, 弓爱君, 宋永会, 等. 沸石改性方法研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5):1-4.
- SUN Yang, GONG Ai-jun, SONG Yong-hui, et al. Advance in modification method of zeolite[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2008, 40(5):1-4.
- [10] 朱孔秀, 袁俊生, 于占花, 等. 国产天然斜发沸石的物性及离子交换性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2009, 7:19-23.
- ZHU Kong-xiu, YUAN Jun-sheng, YU Zhan-hua, et al. Study on the physical properties and ion exchange performance of the domestic clinoptilolite[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2009, 7:19-23.
- [11] 夏丽华, 董秉直, 高乃云, 等. 改性沸石去除氨氮和有机物的研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(1):78-82.
- XIA Li-hua, DONG Bing-zhi, GAO Nai-yun, et al. Study on ammonia-nitrogen and organics removal using modified zeolites[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2005, 33(1):78-82.
- [12] 余振宝, 宋乃忠. 沸石加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- SHE Zhen-bao, SONG Nai-zhong. Zeolite processing and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [13] 林 春, 康立娟, 苏丽敏. 2, 4-二硝基甲苯与硝基苯衍生物对发光菌的联合毒性[J]. 吉林大学学报(理学版), 2002, 40(10):419-422.
- LIN Chun, KANG Li-juan, SU Li-min. Joint toxicity of 2, 4-DNT and derivatives of nitro benzenes to vibrio fischeri[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2002, 40(10):419-422.
- [14] Bowman R S, Haggerty G M, Hudleston R G. Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites[C]. American Chemical Society, Washington, DC, 1995:54-64.
- [15] Haggerty GM, Bowman R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28:452-458.